

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-200872

(43)Date of publication of application : 02.09.1991

51)Int.Cl.

C08L 83/04
// (C08L 83/04
C08L 9:00)

21)Application number : 01-339737

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

22) Date of filing : 28.12.1989

(72)Inventor : WATANABE SATOSHI

54) ADHESIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION

57)Abstract:

II. POSE: To prepare the title compsn. which is flowable and excellent in the adhesion to a polyolefin substrate material and gives, when cured, a silicone elastomer by compounding a silicone base polymer with a specified amt. of a specific polymer.

(CONSTITUTION: 100 pts.wt. silicone base polymer (e.g. a polydimethylsiloxane of which both molecular terminals are blocked by silanol groups) is compounded with 0.5-20 pts.wt. polymer comprising a polyisoprene and/or an isoprene- butadiene copolymer.

EGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the

- ✗ trainer's decision of rejection or application

onverted registration]

Date of final disposal for application]

Fatent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of
ejection]

· Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

XP-002216476

AN - 1991-300328 [41]

A - [001] 014 02& 032 034 040 041 046 047 05- 050 07- 075 08& 117 122 123
15- 17& 19& 229 231 266 267 27& 292 299 341 38- 41- 42- 44& 443 473
475 477 48- 54& 597 600 603 609 688 723

AP - JP19890339737 19891228

CPY - TSIL

DC - A12 A26 A81 G03

DR - 0476-U 0610-U 1998-U 5350-U

FS - CPI

IC - C08L9/00 ; C08L83/04

KS - 0009 0032 0037 0129 0150 0205 0211 0218 0224 0226 0232 0233 0239 0248
1095 1100 1102 1306 2020 2291 2293 2300 2302 2511 2662 2682 2726 3252

MC - A04-B01E A06-A00E1 A07-A04F A12-A05 G03-B01 G03-B02B

PA - (TSIL) TOSHIBA SILICONE KK

PN - JP3200872 A 19910902 DW199141 000pp

PR - JP19890339737 19891228

XA - C1991-130350

XIC - C08L-009/00 ; C08L-083/04

AB - J03200872 An adherent silicone rubber compsn. which is a liquid and becomes an elastomer by curing comprises: (A) 100 pts. wt. of silicone base polymer and (B) 0.5-20 pts. wt. of polyisoprene and/or isoprene-butadiene copolymer.

- (A) is classified into three types depending on curing reactions, i.e., crosslinking by peroxide, polycondensn. and polyaddn. The first type is a combination of 100 pts. wt. of polydiorganosiloxane having at least two vinyl gps. and 0.05-15 pts. wt. of a peroxide like BPO or dicumyl peroxide. The second type is a combination of 100 pts. wt. of polydiorganosiloxane having OH gps. on both terminals, 0.1-20 pts. wt. of at least one curing agent like ethyl silicate or methyltrimethoxysilane and 0.01-5 pts. wt. of a curing catalyst like tin octate or dimethyl tin oleate. The third type is a combination of 100 pts. wt. of polyorganosiloxane having at least two vinyl gps. and 1-1,000 ppm of a curing catalyst like chloroplatinic acid or platinum black.

- USE/ADVANTAGE - The adherent silicone rubber compsn. is suitable as an adhesive of polyolefins like PE and PP. This compsn. has high tackiness, good wettability to polyolefins and excellent adhesion, due to (B) component. (5pp Dwg.No.0/0)

IW - ADHERE LIQUID SILICONE RUBBER COMPOSITION BASED POLY SILICONE POLYISOPRENE POLYBUTADIENE COPOLYMER

IKW - ADHERE LIQUID SILICONE RUBBER COMPOSITION BASED POLY SILICONE POLYISOPRENE POLYBUTADIENE COPOLYMER

NC - 001

OPD - 1989-12-28

ORD - 1991-09-02

PAW - (TSIL) TOSHIBA SILICONE KK

TI - Adherent liq. silicone rubber compsn. - based on poly:silicone and polyisoprene-butadiene] copolymer

✓9C

3624

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-200872

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月2日

C 08 L 83/04
/(C 08 L 83/04
9:00)

LR Y

6791-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 接着性シリコーンゴム組成物

⑯ 特 願 平1-339737

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 渡 辺 聡 志 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内

⑲ 出 願 人 東芝シリコーン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 須山 佐一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

接着性シリコーンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

硬化することによりシリコーンゴム弾性体となる流動性を有するシリコーンゴム組成物であって、

シリコーンベースポリマー 100重量部に対し、ポリイソブレンおよび/またはイソブレン-ブタジエン共重合体を0.5～20重量部の範囲で含有することを特徴とする接着性シリコーンゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、接着性シリコーンゴム組成物に係り、さらに詳しくはポリエチレン、ポリプロピレンなどの接着が難しいオレフィン系などのポリマー被着体に対しても良好な接着性を示す流動性シリコーンゴム組成物に関する。

(従来技術)

従来から、硬化してシリコーンゴムとなるシリコーン組成物はよく知られており、その耐候性、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性などの優れた性質を利用して、電気電子部品のポッティング材、コーティング材、型取り用などの成形材料、電線用材料などに広く使用されている。また、このシリコーンゴム組成物に各種添加剤を配合することによって、用途に応じた特性たとえば接着性を付与して用いることも一般に行われている。上記シリコーン組成物に対する接着性付与の技術としては、一般には官能性シランまたはシロキサンを接着付与剤として配合することが行われており、多くの技術が報告されている。

しかし、これら接着付与剤を用いた液状シリコーンゴム組成物でも、ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン系プラスチックや軟質塩化ビニル樹脂には、十分な接着が不可能であり、多くの場合、被着体側の化学的または物理的表面改質やプライマーの併用が必要であった。

(発明が解決しようとする課題)

上述したように、従来の接着付与剤を配合した液状シリコンゴム組成物では、一般に接着が困難なポリオレフィン系プラスチックや軟質塩化ビニル樹脂に対してそれ単独では十分な接着を得ることができず、上述したような補助的な作業を必要とすることから、作業効率が悪いことに加えて、被着体側の変質を招く恐れがあった。

本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、ポリオレフィン系プラスチックや軟質塩化ビニル樹脂に対しても、補助的な作業を行うことなく優れた接着性を示す流動性シリコンゴム組成物を提供することを目的としている。

〔発明の構成〕

（課題を解決するための手段と作用）

すなわち本発明の接着性シリコン組成物は、硬化することによりシリコンゴム弾性体となる流動性を有するシリコンゴム組成物であって、シリコンベースポリマー 100重量部に対し、ポリイソブレンおよび／またはイソブレン-ブタジエン共重合体を0.5～20重量部の範囲で含有する

橋剤との好ましい組合せが決まることは周知である。

すなわち、上記①の架橋方法を適用する場合においては、通常、(a)成分のベースポリマーとしては、1分子中のケイ素原子に結合した有機基のうち、少なくとも2個がビニル基であるポリジオルガノシロキサンが用いられる。また、(b)成分の硬化剤としては、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クミル-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、ジ-*t*-ブチルペルオキシドなどの各種の有機過酸化物加硫剤が用いられ、特に低い圧縮永久歪みを与えることから、ジクミルペルオキシド、クミル-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、ジ-*t*-ブチルペルオキシドが好ましい。なお、これらの有機過酸化物加硫剤は、1種または2種以上の混合物として用いられる。

(b)成分の硬化剤である有機過酸化物の配合

ことを特徴としている。

本発明のシリコンゴム組成物は、常温または加熱などによって硬化させることによりゴム弾性体となる(A)ポリオルガノシロキサン組成物を主とし、これに接着付与剤として(B)ポリイソブレンおよび／またはイソブレン-ブタジエン共重合体を配合したものである。

上記(A)成分のポリオルガノシロキサン組成物は、基本的には(a)ポリオルガノシロキサンベースポリマー(シリコンベースポリマー)と(b)硬化剤と、必要に応じて補強用充填剤や各種添加剤などを均一に分散させたものである。

このような組成物に用いられる各種成分のうち、(a)のシリコンベースポリマーと(b)の硬化剤は、ゴム弾性体を得るための反応機構に応じて適宜に選択されるものである。その反応機構としては、①有機過酸化物加硫剤による架橋方法、②縮合反応による方法、③付加反応による方法などが知られており、その反応機構によって、(a)成分と(b)成分すなわち硬化用触媒もしくは架

量、(a)成分のシリコンベースポリマー 100重量部に対し0.05～15重量部の範囲が好ましい。有機過酸化物の配合量が0.05重量部未満では加硫が充分に行われず、15重量部を超えて配合してもそれ以上の格別の効果がないばかりか、得られたシリコンゴムの物性に悪影響を与えることがあるからである。

また、上記②の縮合反応を適用する場合においては、(a)成分のベースポリマーとしては両末端に水酸基を有するポリジオルガノシロキサンが用いられる。(b)成分の硬化剤としては、まず架橋剤として、エチルシリケート、プロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリプロペノキシシランなどのアルコキシ型；メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどのアセトキシ型；メチルトリ(アセトンオキシム)シラン、

ビニルトリ(アセトンオキシム)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトキシム)シランなど、およびその部分加水分解物が例示される。また、ヘキサメチル-ビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチルジブチル-ビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘプタメチル(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ペンタメチル-トリ(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘキサメチル-ビス(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチル-ビス(ジエチルアミノキシ)-モノ(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサンのような環状シロキサンなども例示される。このように、架橋剤はシランやシロキサン構造のいずれでもよく、またそのシロキサン構造は直鎖状、分岐状および環状のいずれでもよい。さらに、これらを使用する際には1種類に限定される必要はなく、2種以上の併用も可能である。

これより少ない量では硬化用触媒として不十分であって、硬化に長時間を要し、また空気との接触面から遠い内部での硬化が不良となる。他方、これよりも多い場合には、保存安定性が低下してしまう。より好ましい配合量の範囲としては、0.1~3重量部の範囲である。

上記③の付加反応を適用する場合の(a)成分のベースポリマーとしては、上記①におけるベースポリマーと同様なものが用いられる。また、(b)成分の硬化剤としては、硬化用触媒として塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体、白金黒、白金トリフェニルホスフィン錯体などの白金系触媒が用いられ、架橋剤としてケイ素原子に結合した水素原子が1分子中に少なくとも平均2個を超える数を有するポリオルガノシロキサンが用いられる。

(b)成分の硬化剤のうち、硬化用触媒の配合量は、(a)成分のベースポリマーに対し白金元素量で1~1000ppmの範囲となる量が好ましい。硬化用触媒の配合量が白金元素量として1ppm未満

また、(b)成分の硬化剤のうち、硬化用触媒としては、鉄オクトエート、コバルトオクトエート、マンガンオクトエート、スズナフテネート、スズカブリレート、スズオレエートのようなカルボン酸金属塩；ジメチルスズジオレエート、ジメチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレエート、ジフェニルスズジアセテート、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルビス(トリエトキシシロキシ)スズ、ジオクチルスズジラウレートのような有機スズ化合物が用いられる。

(b)成分の硬化剤のうち、上記架橋剤の配合量は(a)成分のベースポリマー100重量部に対し0.1~20重量部が好ましい。架橋剤の使用量が0.1重量部未満では、硬化後のゴムに十分な強度が得られず、また20重量部を超えると得られるゴムが脆くなり、いずれも実用に耐え難い。また、硬化用触媒の配合量は(a)成分のベースポリマー100重量部に対し0.01~5重量部が好ましい。

では、十分に硬化が進行せず、また1000ppmを超えても特に硬化速度の向上などが期待できない。また、架橋剤の配合量は、(a)成分中のアルケニル基1個に対し、架橋剤中のケイ素原子に結合した水素原子が0.5~4.0個となるような量が好ましく、さらに好ましくは1.0~3.0個となるような量である。水素原子の量が0.5個未満である場合は、組成物の硬化が十分に進行せず、硬化後の組成物の硬さが低くなり、また水素原子の量が4.0個を超えると硬化後の組成物の物理的性質と耐熱性が低下する。

以上のような各種の反応機構において用いられる(a)成分のベースポリマーとしてのポリオルガノシロキサンにおける有機基は、1価の置換または非置換の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基のようなアラールキル基などの非置換の炭化水素基や、クロロメチル基、3,3,3-トリフ

ルオロプロピル基などの置換炭化水素基が例示される。なお、一般的にはメチル基が合成のしやすさなどから多用される。

なお、上記(A)成分のポリオルガノシロキサン組成物には、充填剤、顔料、耐熱性向上剤、難燃剤などを随時付加的に配合してもよく、本発明の効果を損わない範囲で他のポリオルガノシロキサンを併用してもよい。このようなものとしては、通常、煙霧質シリカ、沈澱法シリカ、けいそう土などの結晶性充填剤、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム、マイカ、クレイ、グラファイト、炭酸亜鉛、炭酸マンガ、水酸化セリウム、ガラスビーズ、ポリジメチルシロキサン、アルケニル基含有ポリシロキサンなどが例示される。

本発明の接着性シリコンゴム組成物における特徴的なことは、(B)成分のポリイソブレンおよび/またはイソブレン-ブタジエン共重合体を接着付与剤として用いることである。

この(B)成分の接着付与剤のうち、ポリイソ

を十分に付与することができず、また多すぎると架橋性やシリコン組成物としての本来の特性に対して、悪影響をおよぼす恐れがあるためである。

本発明の組成物による接着性向上効果の原因は明らかではないが、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンなどに対し官能性シランなどによる化学的な接着発現機構だけでは発現性が難しいのに対して、本発明の組成物では接着機構と粘着機構の両者により接着性が向上するものと推察される。なによりも、接着剤そのものに十分な粘着性能がなければ、初期における接着剤と接着体の良好な密着は成立しえない。

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。なお、以下の文中における「部」は、全て「重量部」を示すものとする。

実施例 1

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖された25℃における粘度が10000cpであるポリジメチルシロキサン 100重量部に、充填材として粉砕石英・ク

ブレンとしては、シス-1,4-ポリイソブレン、トランス-1,4-ポリイソブレン、1,2-ポリイソブレン、3,4-ポリイソブレンがあり、また官能基を有しないもの、あるいは-COOH基、-OH基、エポキシ基、アミノ基、アルコキシシリル基などの官能基を有するものが存在する。これらのうちでも、20℃で液状であるものが配合性などの点から好ましい。また、イソブレン-ブタジエン共重合体も同様のものが存在する。

このようなイソブレンまたはイソブレン-ブタジエン共重合体の市販品としては、クラブレンLIR-30、-50、-403、-410、-503、-506(以上イソブレン)、クラブレンLIR-310、-340、-390、-290(以上イソブレン-ブタジエン共重合体；商品名、いずれも韓国クラレ製)などがあり、容易に入手することが可能である。

この(B)成分の配合量は、上記(A)成分中の(a)のシリコンベースポリマー 100重量部に対し0.5~20重量部の範囲である。この(B)成分の接着付与剤の配合量が少なすぎると接着性

リストライトVX-S(商品名、韓国森製)30部、架橋剤としてメチルトリ(メチルエチルケトオキシム)シラン 8部、硬化用触媒としてジブチルスズジラウレート0.2部を配合し、混合してベースとなるゴム組成物Aを作製した。

次に、このゴム組成物Aに、接着付与剤として液状ポリイソブレンゴム・クラブレンLIR-30を第1表に示す割合で配合し、均一に混合して接着性シリコンゴム組成物を得た。

実施例 2~6

実施例1で作製したベースとなるゴム組成物Aに、実施例1で使用した液状ポリイソブレン・クラブレンLIR-30、カルボキシ基含有液状ポリイソブレンゴム・クラブレンLIR-410、水酸基含有液状ポリイソブレンゴム・クラブレンLIR-503、イソブレン-ブタジエン共重合系液状ゴム・クラブレンLIR-340、官能性シラン化合物としてγ-アミノプロピルトリメトキシシランを第1表に示す割合で選択的に配合し、実施例1と同様にしてそれぞれ接着性シリコンゴム組成物を作製した。

比較例1～2

ポリイソブレンゴムおよびイソブレン・ブタジエン共重合系ゴムを使用しない以外は、実施例1と同様にして第1表に示す配合比でそれぞれ接着性シリコンゴム組成物を作製した。

これら実施例1～6および比較例1～2の接着性シリコンゴム組成物をそれぞれ用い、JIS K 6850（接着剤の引張り、せん断接着強さ試験方法）に定める方法で接着強さを測定した。

接着試験に際して、被着体としてはポリプロピレン樹脂・J700（商品名、三井石油化学工業㈱製）の射出成形品を用いた。また、接着部分は幅25.0mm、長さ12.5mm、厚さ1.0mmとし、作製した試験片は25℃、65%RHの条件で1週間養生させ、ゴムを架橋させた後に測定に供した。

引張試験は引張速度50mm/minで行い、また引張試験の結果はそれぞれ5個の試験片に対して測定を行い、その平均値で示す。また凝集破壊率とは、ポリプロピレン樹脂表面にシリコンゴムが全て付着した状態で破壊した場合を100%とし、全くシ

リコンゴムが残らない場合を0%として、その接着破壊の様子を示したものである。

これらの結果を併せて第1表に示す。

（以下余白）

第1表

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
配 合 比 （ 部 ）	シラノール含有ポリシロキサン	100	100	100	100	100	100	100	100
	メチルトリ （メチルエチルケトオキム）シラン	8	8	8	8	8	8	8	8
	ジブチルスズジラウレート	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	クリスタライト・VLS	30	30	30	30	30	30	30	30
	クラブレンIR-30	5	10	—	5	—	—	—	—
	クラブレンIR-410	—	—	10	—	5	10	—	—
	クラブレンIR-503	—	—	—	10	—	—	—	—
	クラブレンIR-340	—	—	—	—	5	—	—	—
	γ-アミノプロピル トリメトキシシラン	—	—	—	—	—	5	10	—
	試験 せん断接着強さ (kgf/cm ²)	1.4	1.5	1.7	1.8	1.6	1.8	0.4	0
結果	凝集破壊率 (%)	40	60	60	60	40	60	0	0

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明の接着性シリコンゴム組成物によれば、ポリイソブレンやイソブレン・ブタジエン共重合体を接着付与剤として配合することによって、流動性シリコンゴム組成物の粘着性が増大され、被着面に対する濡れ性が向上して接着力が向上する。したがって本発明の組成物は、ポリオレフィン系などの従来接着が難しいとされていた基材への接着剤として極めて有用である。

出願人 東芝シリコン株式会社

代理人 弁理士 須山 佐一

（ほか1名）